

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC986 U.S. PTO
10/084456
02/28/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-091159

出 願 人

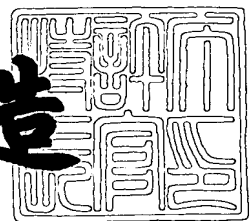
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

2001年12月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3109197

【書類名】 特許願

【整理番号】 11801306

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番
 経済産業省産業技術総合研究所
 物質工学工業技術研究所内

 【氏名】 小林 敏明

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番
 経済産業省産業技術総合研究所
 物質工学工業技術研究所内

 【氏名】 林 輝幸

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 丁目 1 番
 経済産業省産業技術総合研究所
 物質工学工業技術研究所内

 【氏名】 田中 正人

【特許出願人】

 【識別番号】 301000011

 【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長 日下 一正

 【電話番号】 0298-61-2175

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

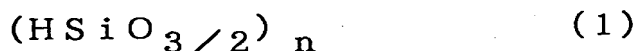
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

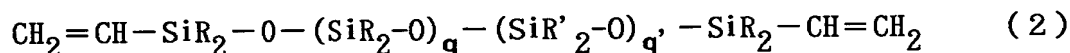
【発明の名称】 シルセスキオキサン系ポリマー成形体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)



(式中、n は 4 ～ 1 0 0 0 の整数である。) で表されるヒドリドシルセスキオキサン類又はそれらの混合物と、一般式 (2)

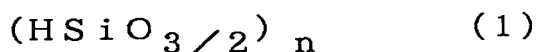


(式中、R 及び R' は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を示し、q 及び q' は、それぞれ 0 又は正の整数である。) で表されるジビニルシロキサン類又はそれらの混合物とのヒドロシリル化重合体を、軟化点或いは融点以上の温度で加熱硬化させて得られるシルセスキオキサン系ポリマー成形体。

【請求項 2】 前記加熱硬化による成形を、減圧下にヒドロシリル化重合体の軟化点或いは融点以上の温度に加熱し、常圧に戻した後、成形するか、又はそのサイクル操作を数回繰り返し行った後、成形して得られる請求項 1 に記載のシルセスキオキサン系ポリマー成形体。

【請求項 3】 一般式 (1) として、n = 8 のヒドリドシルセスキオキサンを用いたものである請求項 1 又は 2 に記載のシルセスキオキサン系ポリマー成形体。

【請求項 4】 一般式 (1)



(式中、n は 4 ～ 1 0 0 0 の整数である。) で表されるヒドリドシルセスキオキサン類又はそれらの混合物と、一般式 (2)



(式中、R 及び R' は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を示し、q 及び q' は、それぞれ 0 又は正の整数である。) で表されるジビニルシロキサン類又はそれらの混合物との重合反応で生成したヒドロシリル化重合体を、軟化点或いは融点以上の温度に加熱して硬

化させることを特徴とするシルセスキオキサン系ポリマー成形体の製造方法。

【請求項 5】 前記加熱硬化による成形を、減圧下にヒドロシリル化重合体の軟化点或いは融点以上の温度に加熱し、常圧に戻した後、成形するか、又はそのサイクルを数回繰り返し行った後、成形する請求項 4 に記載のシルセスキオキサン系ポリマー成形体の製造方法。

【請求項 6】 一般式 (1) として、 $n = 8$ のヒドリドシルセスキオキサンを用いたものである請求項 4 又は 5 に記載のシルセスキオキサン系ポリマー成形体の製造方法。

【請求項 7】 加熱温度が、 $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行われる請求項 4 ～ 6 に記載のシルセスキオキサン系ポリマー成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シロキサン結合を含む耐熱性の含ケイ素有機ポリマーの成形体に関するものである。

【0002】

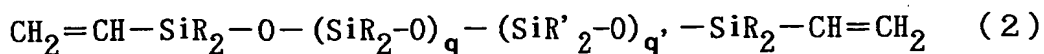
【従来の技術】

耐熱性のシリコーン型含ケイ素樹脂としては、シルセスキオキサンポリマーの一種であるシリコーンレジンと称されるものをその代表例として種々知られており、各種の皮膜形成材料や各種粉末のバインダー、封止材、レジスト材料、電気絶縁材、塗料、プライマー等に用いられているが、従来からその成形体を作製することは困難であった。

【0003】

本発明者らは、先に、上記一般式 (1)

$(\text{HSiO}_3/2)_n$ (式中、 n は 1000 以下の自然数を表す。) で表されるヒドリドシルセスキオキサン類において、繰り返し単位数 $n = 8$ に相当するかご型のヒドリドシルセスキオキサンの一つであるオクタキス (ヒドリドシルセスキオキサン)、すなわち、ペンタシクロ [9.5.1.1³, 9.1⁵, 15.1⁷, 13] オクタシロキサンと一般式 (2)



において、 $R = \text{メチル}$ 、 $q = q' = 0$ で示されるジビニルシロキサン類とのヒドロシリル化重合体は、有機溶媒に可溶であり、融点を有しながら、窒素雰囲気下に $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 984°C まで加熱した場合の残存量は、 89.3% であり、また 5% 重量減温度 T_{d5} は 595°C であること、また、空気雰囲気下で同様に加熱した場合にも、 983°C で 92.4% が残存し、 T_{d5} は 569°C に達し、耐熱性、難燃性に優れたポリマーであることを、特許第 2979145 号（特開 2000-154252 号公報）において報告した。

【0004】

一方、特開 2000-265065 号公報及び特開 2000-265066 号公報には、有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物の共重合体が絶縁材料としての用途を有することが開示されている。さらに、これらの公報中には、「（この共重合体は、）塗布、充填又は成形等の態様で所要部分に適用された後、自然放置あるいは適度な加熱等により、籠型構造隅部の SiH が、他の籠型構造隅部の SiH との間でシロキサン結合を形成するものと考えられる。その結果、この共重合体は、三次元網状構造を構築して、機械特性に優れ、又安定性、耐熱性、耐酸化性及び絶縁特性が改善された被膜、層、成形体及び相関絶縁材料となることができる。」（課題を解決するための手段の項参照）ことが記載されている。

【0005】

しかし、上記両公報中の具体例としては、スピンコート法で被膜を形成することを示しているに過ぎない。え、「（得られた共重合体は、）水分に触れない状態で保管することにより、十分な保存安定性が得られる。塗布、含浸等の手段により適用された後は、空気中の水分を吸収して（必要に応じ加温）架橋が進み、硬化して必要な機械的、電気的（絶縁性）特性を備えた層及び被膜となる。」と説明しているのみであり、成形体の製法については記載されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。す

なわち、本発明の目的は、耐熱性を有し、良好な絶縁性及び機械的強度等を有するヒドロシリル化重合体を用いた不溶不融のシルセスキオキサン系ポリマー成形体を提供すること及びその成形体の簡易な製造方法を提供することにある。

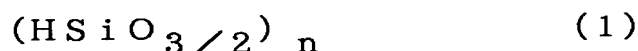
【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の化学構造を持つ含ケイ素ポリマーの成形体の作製について、鋭意検討を重ねた結果、ヒドリドシルセスキオキサン類とジビニルシロキサン類をヒドロシリル化重合させて得られるシルセスキオキサン構造を有する含ケイ素ポリマーが、ある一定の条件下で加熱すると容易に硬化して良好な成形体を得られることを知見し、この事実に基づいて、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明によれば、一般式 (1)



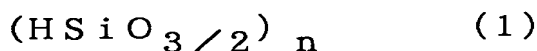
(式中、nは4～1000の整数である。)で表されるヒドリドシルセスキオキサン類又はそれらの混合物と、一般式 (2)



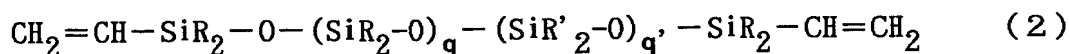
(式中、R及びR'は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を示し、q及びq'は、それぞれ0又は正の整数である。)で表されるジビニルシロキサン類又はそれらの混合物とのヒドロシリル化重合体を、軟化点或いは融点以上の温度で加熱硬化させて得られるシルセスキオキサン系ポリマー成形体が提供される。

【 0 0 0 9 】

また、本発明によれば、一般式 (1)



(式中、nは4～1000の整数である。)で表されるヒドリドシルセスキオキサン類またはそれらの混合物と、一般式 (2)



(式中、R及びR'は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を示し、q及びq'は、それぞれ0又は正の整

数である。)で表されるジビニルシロキサン類又はそれらの混合物との重合反応で生成したヒドロシリル化重合体を、軟化点或いは融点以上の温度に加熱して硬化させることを特徴とするシルセスキオキサン系ポリマー成形体の製造方法が提供される。

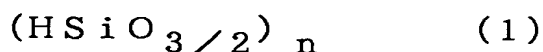
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明における含ケイ素ポリマー成形体の作製に用いるシルセスキオキサン系ポリマーは、反応原料として前記一般式(1)で表されるヒドリドシルセスキオキサン類と前記一般式(2)で表されるジビニルシロキサン類とを、白金含有触媒の存在下にヒドロシリル化重合反応させることにより得られるヒドロシリル化重合体であって、有機溶媒に可溶であり、良好な絶縁性、耐熱性、耐薬品性及び強度や強靱性等の機械的特性を有するものである。

【0011】

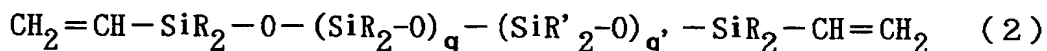
本発明においてヒドロシリル化重合体の反応原料として用いるヒドリドシルセスキオキサン類は、下記一般式(1)



(式中、 n は4～1000の整数である。)で表される化合物であり、これを例示すれば、オクタキス(ヒドリドシルセスキオキサン)、デカキス(ヒドリドシルセスキオキサン)、ドデカキス(ヒドリドシルセスキオキサン)、ヒドリドシルセスキオキサンオリゴマー等が挙げられるが、なかでも、オクタキス(ヒドリドシルセスキオキサン)が好ましい。また、これらのヒドリドシルセスキオキサン類は、単独でも或いは2種以上の混合物として用いても良い。

【0012】

また、他の反応原料として用いるジビニルシロキサン類は、下記一般式(2)



(式中の R 及び R' は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基または置換基を有していても良いアリール基であり、また、 q 及び q' は、それぞれ0又は正の整数である。)で表される化合物である。その R 及び R' の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、三級ブチル基、ヘキシル基等のアル

キル基、フェニル基、トリル基、アニシル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また、その置換基としては、前記のヒドロシリル化反応に関与しないものであれば良く、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0013】

これらのジビニルシロキサン類を例示すれば、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,5-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、1,7-ジビニルオクタメチルテトラシロキサン、 α, ω -ジビニルポリ（ジメチルシロキサン）、1,3-ジビニルテトラフェニルジシロキサン、1,5-ジビニルヘキサフェニルトリシロキサン、1,7-ジビニルオクタフェニルテトラシロキサン、 α, ω -ジビニルポリ（ジフェニルシロキサン）、ビニル末端ジフェニルシロキサナージメチルシロキサンコポリマー等を挙げることができる。また、これらのジビニルシロキサン類は、単独でも或いは2種以上の混合物として用いても良い。

【0014】

本発明においては、上記した2種の反応原料を用いて、これらのヒドロシリル化重合反応により得られるヒドロシリル化重合体（シルセスキオキサン系ポリマー）を、その重合体の軟化点或いは融点以上の温度に加熱処理することにより硬化させて成形体を作製するものである。その際、上記ヒドロシリル化重合体には、その重合体の特性に悪影響を及ぼさない範囲で、必要に応じて他のポリマー、さらには着色剤、充填剤等の他の添加剤を適宜混合して用いてもよい。

【0015】

加熱硬化による成形は、ヒドロシリル化重合体の軟化点または融点以上の温度に加熱して硬化させることにより行う。この加熱処理においては、減圧下においてヒドロシリル化重合体の軟化点或いは融点以上の温度に加熱し、その後、常圧に戻した後、成形するか、又はそれらのサイクル操作を数回繰り返し行った後、成形することが好ましい。また、この減圧下の加熱としては、加熱しながら減圧にする方法或いは減圧にしながら加熱する方法のいずれを採用してもよい。その成形方法の一例としては、上記の重合体を所望の形状の型枠に入れて、その型枠ごと、使用する重合体の軟化点或いは融点以上の温度に加熱しながら、窒素ま

たは不活性ガス雰囲気中で型を押して硬化させることにより成形体を得られるが、その加熱処理は、上記したとおり、加熱しながら減圧にし、または減圧にしながら軟化点或いは融点以上の温度まで加熱し、窒素ガス等の不活性ガスを導入した後、またはこのサイクル操作を数回繰り返し行った後、窒素または不活性ガス雰囲気で型を押して成形することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

加熱処理の温度としては、上記シルセスキオキサン系ポリマーの軟化点或いは融点以上の温度であれば良いが、操作性等を考慮すれば50～250℃の温度範囲が望ましい。

【 0 0 1 7 】

また、減圧を用いる場合、加熱しながら減圧にし、または減圧しながら加熱する時間には特に制限はないが、一回のサイクルでは1分以上であれば十分であり、1分以上1時間以内の範囲が例示される。

加熱吸引サイクルの繰り返し回数は、2回以上で特に制限はないが、発泡が納まるまで、即ち3回以上で100回以内が望ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の製法によれば、シルセスキオキサン系ポリマー成形体は、前記した型枠を外すという簡易な方法で所望の形状のものを容易に得ることができる。

【実施例】

以下、実施例を示して本発明の態様をより明らかにするが、本発明は、もとより実施例に限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

実施例 1

特許第 2 9 7 9 1 4 5 号記載の方法で合成したペンタシクロ [9.5.1.1³, 9.1.5, 1.5.1⁷, 1.3] オクタシロキサン (HSiO_{3/2})₈ と 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの重合反応で得られたヒドロシリル化ポリマー (Mw/Mn=4300/2900) の粉末 106mg をテフロン製の直径 10mm の円柱形の型枠に入れ、真空 (0.1mmHg) 引きしながら 100℃ に加熱し、5 分経過後に窒素を導入して窒素雰囲気とした。これを再び減圧にしながら 5 分経過後に窒素を導入する操作を 10 回繰り返し行っ

た。

次に、これを真空中で125℃まで昇温し、同様に減圧と窒素の導入を5回繰り返した。さらに、真空中で150℃まで昇温し、同様に減圧と窒素の導入を10回繰り返した後、窒素を導入して、テフロン製の円柱形の蓋で押しつけた後、175℃に昇温して一晩中175℃に保った。これを窒素雰囲気下で放冷した後、テフロン型から取り出すことにより、厚さ約1.0 mmの円盤状の成形体を得た。

得られた成形体は透明であった。その融点は300℃以上であり、この成形体は300℃まで融解しなかった。

【0020】

【発明の効果】

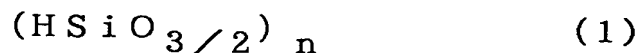
本発明によれば、絶縁性、耐熱性、難燃性が高く溶媒可溶のシルセスキオキサン系ポリマーから、簡易な方法で不溶不融の新規なシルセスキオキサン系ポリマー成形体を容易に得ることができる。本発明のシルセスキオキサン系ポリマー成形体は、各種の絶縁成形材料、耐熱成形材料等として広範囲の分野で利用することができる。

【書類名】 要約書

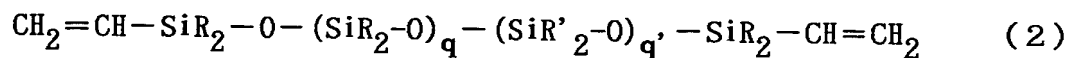
【要約】

【課題】 耐熱性を有し、良好な絶縁性及び機械的強度等を有するヒドロシリル化重合体を用いた不溶不融のシルセスキオキサン系ポリマー成形体及びその簡易な製法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)



(式中、nは4～1000の整数である。)で表されるヒドリドシルセスキオキサン類又はそれらの混合物と、一般式(2)



(式中、R及びR'は、それぞれ置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を示し、q及びq'は、それぞれ0又は正の整数である。)で表されるジビニルシロキサン類又はそれらの混合物とのヒドロシリル化重合体を、軟化点或いは融点以上の温度で加熱硬化させて得られるシルセスキオキサン系ポリマー成形体であり、この成形体は絶縁材料、耐熱材料等として利用できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-091159
受付番号	50100441228
書類名	特許願
担当官	鎌田 征規 8045
作成日	平成13年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月27日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	301000011
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	経済産業省産業技術総合研究所長

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2001- 91159
【承継人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所
知的財産部知的財産管理室
担当者 長山 隆久
電話番号 0 2 9 8 - 6 1 - 3 2 8 2
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成6年特許願第39472号
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-091159
受付番号	50101413532
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	鎌田 枉規 8045
作成日	平成13年10月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 9月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301000011]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

氏 名 経済産業省産業技術総合研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所